

15.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

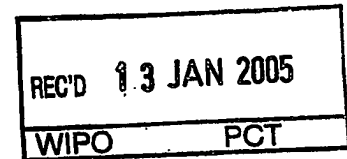
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-429399
[ST. 10/C]: [JP2003-429399]

出願人
Applicant(s): 住友化学株式会社

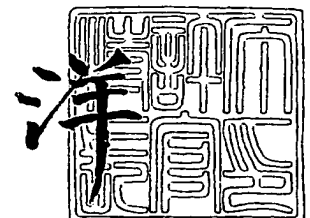


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P156597
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/64
C09K 11/63
C09K 11/59
C09K 11/77

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 今成 裕一郎

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

第一の成分として、式 $M^1_2O_3 \cdot mAl_2O_3 \cdot nB_2O_3$ (式中の M^1 は La、Y および Gd からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 m は 2.5 以上 4.5 以下の範囲であり、 n は 3.5 以上 5.5 以下の範囲である。) で表される化合物に付活剤として Tb が含有されてなる蛍光物質と、第二の成分として、ケイ酸塩に付活剤として Mn が含有されてなる蛍光物質とを含むことを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 2】

第一の成分と第二の成分の割合が、(第一の成分) / (第二の成分) の重量比が 5 / 95 以上 95 / 5 以下の範囲である請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 3】

第一の成分が、式 $(M^{1-1-a}Tb_a)Al_3(BO_3)_4$ (式中の M^1 は前記と同じ意味を有し、 a は 0 を超え 0.6 以下の範囲である。) で表される化合物からなる蛍光物質である請求項 1 または 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

第一の成分が、式 $(Y_{1-b-c}GdbTbc)Al_3(BO_3)_4$ (式中の b は 0 以上 1 以下の範囲であり c は 0 を超え 0.6 以下の範囲である。) で表される化合物からなる蛍光物質である請求項 3 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

第二の成分が、式 $Zn_{2-d}MndSiO_4$ (式中の d は 0 を超え 0.3 以下である。) で表される化合物からなる蛍光物質である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体と溶剤とバインダーとを含むことを特徴とする蛍光体ペースト。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子用蛍光体

【技術分野】

【0001】

本発明は真空紫外線励起発光素子用蛍光体に関する。

【背景技術】

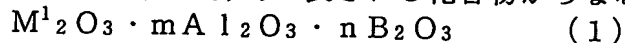
【0002】

真空紫外線励起発光素子用蛍光体は、PDPや希ガスランプなどのような真空紫外線励起発光素子に用いられており、真空紫外線によって励起され発光する蛍光体はすでに知られている。そのうち、緑色蛍光体としては、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ および $Zn_2SiO_4:Mn$ （例えば、特許文献1参照。）が実用化されている。

【0003】

ここで、真空紫外線励起発光素子は、希ガス中の放電によりプラズマを発生させ、プラズマを発生させた場所の近傍に配置した蛍光体にプラズマから放射された真空紫外線を照射して蛍光体を励起し、蛍光体から可視光が発せられ、その可視光が素子から発せられる仕組みとなっている。このため蛍光体は、プラズマに曝露される。従来の蛍光体は、このプラズマ曝露後に蛍光体の輝度が低くなるという問題があり、プラズマ曝露後に輝度の低下が少ない蛍光体が求められていた。

そこで、プラズマ曝露後の輝度が高い緑色蛍光体として、本発明者らは、式 $(Y, Gd, Tb)Al_3(BO_3)_4$ で表される化合物からなる蛍光物質に代表され、式(1)



（式中の M^1 はLa、YおよびGdからなる群より選ばれる1種以上であり、 m は2.5以上4.5以下の範囲であり、 n は3.5以上5.5以下の範囲である。）で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる蛍光物質を緑色の真空紫外線励起発光素子用蛍光体として提案している（特許文献2参照。）が、色度の y 値が0.60未満であり、緑色の色純度が不足するという問題が残っていた。

【0004】

【特許文献1】 特開平6-145659号公報

【特許文献2】 特開2003-096448号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、プラズマ曝露後の輝度が高く、かつ緑色の色純度の良い真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる状況下、プラズマ曝露後の輝度が高く、かつ色純度の良い緑色で発光する真空紫外線励起発光素子用蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、式(1)で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる記蛍光物質と他の蛍光体とを組み合わせることに思い至り、Mnを付活剤として含有するケイ酸塩からなる蛍光物質を前記蛍光物質に組み合わせ、両者を共に含む蛍光体がプラズマ曝露後に輝度の低下が少なく、かつ色純度が良いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、第一の成分として、式 $M^1_2O_3 \cdot mAl_2O_3 \cdot nB_2O_3$ （式中の M^1 はLa、YおよびGdからなる群より選ばれる1種以上であり、 m は2.5以上4.5以下の範囲であり、 n は3.5以上5.5以下の範囲である。）で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる蛍光物質と、第二の成分として、ケイ酸塩に付活剤としてMnが含有されてなる蛍光物質とを含有する蛍光体を提供する。また本発明は、上記記載の蛍光体と溶剤とバインダーとを含む蛍光体ペーストを提供する。

【発明の効果】

【0008】

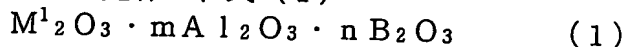
本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高く、かつ緑色の色純度が良く、高輝度で色彩の鮮やかなPDPが実現できるので、工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明について詳しく説明する。

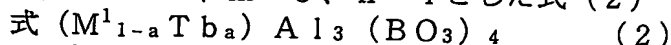
本発明の蛍光体は、式(1)



で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる蛍光物質を含む。前記式中の M^1 はLa、YおよびGdからなる群より選ばれる1種以上であり、mは2.5以上4.5以下の範囲であり、nは3.5以上5.5以下の範囲である。m、nが前記範囲外であると、プラズマ曝露後の蛍光体の輝度が低くなる。

【0010】

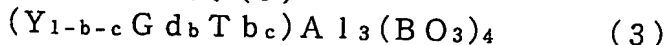
前記式(1)で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる蛍光物質としては、式(1)において、 $m=3$ 、 $n=4$ とした式(2)



(式中の M^1 は前記と同じ意味を有し、aは0を超え0.6以下の範囲である。)で表される化合物からなる蛍光物質が好ましい。

【0011】

前記式(2)で表される化合物からなる蛍光物質としては、式(2)において、 M^1 がYとGdとからなる式(3)



(式中のbは0以上1以下の範囲でありcは0を超え0.6以下の範囲である。)で表される化合物からなる蛍光物質がさらに好ましい。bの範囲としては0.1以上0.5以下の範囲、cの範囲としては0.001以上0.3以下の範囲が好ましい。

【0012】

上記第一の成分に加えて、本発明の蛍光体は、第二の成分として、ケイ酸塩に付活剤としてMnが含有されてなる蛍光物質を含有する。Mnを付活剤として含有するケイ酸塩からなる蛍光物質としては、式(4)



(式中のdは0を超え0.3以下であり、0.001以上0.2以下の範囲が好ましい。)で表される化合物からなる蛍光物質が好ましい。

【0013】

本発明の蛍光体には、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記以外の蛍光体を含むさせてもよいが、実質的に上記第一の成分と第二の成分からなるものが好ましい。

【0014】

本発明の蛍光体において、第一の成分と第二の成分の割合は、(第一の成分)/(第二の成分)の重量比が5/95以上95/5以下の範囲が好ましく、20/80以上80/20以下の範囲がより好ましく、40/60以上60/40以下の範囲がさらに好ましい。(第一の成分)/(第二の成分)の重量比が5/95未満である場合は、プラズマ曝露後の輝度が低くなる傾向があり、また、95/5を超える場合は、緑色の色純度が悪くなる傾向がある。20/80以上80/20以下の範囲であれば、プラズマ曝露後の輝度が従来の蛍光体より2割以上増加し、しかも、特に優れた色純度(後述)を得ることができる。

【0015】

なお、色純度は色座標値(x y)の値で表すことができ、色純度の良い緑色となる色座標値(x y)の値は、xが0.35以下の範囲であり、かつyの値が0.60以上の範囲であり、特に色純度が良い場合は、xが0.32以下の範囲であり、かつyが0.61の範囲である。なお、理論上、xの最小値は0.01であり、yの最大値は0.82で

ある。

【0016】

次に本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体は、例えば、第一の成分の蛍光物質と第二の成分の蛍光物質を混合することにより得ることができる。混合には、通常工業的に用いられている攪拌装置、ボールミル、三本ロール等を用いることができる。

【0017】

ここで、本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の第一の成分であり、式(1)で表される化合物に付活剤としてTbが含有されてなる蛍光物質は、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により該蛍光物質となりうる混合物を焼成することにより製造することができる。該蛍光物質を製造するためのランタン化合物、イットリウム化合物、ガドリニウム化合物、テルビウム化合物、アルミニウム化合物、ホウ素化合物としては、例えば高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうる化合物かまたは高純度(99%以上)の酸化物が使用できる。

【0018】

また、本発明の蛍光体の第二の成分であり、ケイ酸塩に付活剤としてMnが含有されてなる蛍光物質は、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により該蛍光物質となりうる混合物を焼成することにより製造することができる。例えば、ケイ酸塩に付活剤としてMnが含有されてなる蛍光物質として、式(4)で表される化合物からなる蛍光物質を製造するための亜鉛化合物、ケイ素化合物、マンガン化合物としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度(99%以上)の酸化物が使用できる。

【0019】

前記いずれの蛍光物質も上記化合物を所定の割合となるように秤量し配合し、混合して焼成することにより製造することができる。これらの化合物の混合には通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。混合した後、例えば1000℃以上1500℃以下の温度範囲にて1~100時間焼成することにより、本発明における第一の成分または第二の成分の蛍光物質が得られる。また、出発原料として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうる化合物を使用した場合、この酸化物になりうる化合物を酸化物に変化させたり、前記化合物の混合物から水分を除去するために、本焼成の前に、例えば600℃以上900℃未満の温度範囲にて仮焼してもよい。

【0020】

前記いずれの蛍光物質の場合も、蛍光物質を製造するための焼成雰囲気としては、特に限定されるものではないが、酸素雰囲気または酸素の他に窒素やアルゴン等を含む酸化性雰囲気で焼成することが好ましい。より好ましくは大気雰囲気である。また仮焼の雰囲気は大気雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。

【0021】

さらに、上記方法にて得られる前記いずれかの蛍光物質を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉碎してもよい。また、洗浄、分級してもよい。また、蛍光体の粒子の結晶性を高めるために、再度焼成してもよい。さらに、結晶性を高めるためにフラックスを添加して焼成してもよい。

【0022】

本発明の蛍光体は真空紫外域以外の紫外線、X線および電子線などによっても励起可能であり、真空紫外域以外の紫外線、X線および電子線を励起源とした、蛍光灯、夜光表示、X線検査装置、CRTなどにも用いることができる。

【0023】

ここで、本発明の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光表示素子の例としてPDPを挙げてその製造方法について説明する。PDPの作製方法としては例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、

緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体に、溶剤と有機バインダーを加えて混合して蛍光体ペーストを製造する。本発明の背面基板の内面の、隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、300～600℃の温度範囲で焼成し、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを製造することができる。

【0024】

その次に、例えば前記のようにしてPDPの製造用に用いられる真空紫外線励起発光素子用蛍光体ペーストについて説明する。

本発明の蛍光体ペーストは、本発明の蛍光体に加えて溶剤とバインダーとを含み、従来の蛍光体ペーストと同様に用いることができ、焼成すると蛍光体ペースト中の有機物が燃焼してまたは分解されて除去され、本発明の蛍光体が残存する蛍光体ペーストである。

【0025】

本発明の蛍光体ペーストは公知のバインダーおよび溶剤を用い、公知の方法により製造することができる。例えば、本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の第一の成分と第二の成分とバインダーと溶剤とを、ボールミルや三本ロール等を用いて混合することにより、得ることができる。

【0026】

バインダーとしては、セルロース系樹脂（エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、変性セルロースなど）、アクリル系樹脂（アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレンアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどの単量体のうちの少なくとも1種の重合体）、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、プロピレングリコール、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

【0027】

溶剤としては、例えば1価アルコールのうち高沸点のもの；エチレングリコールやグリセリンに代表されるジオールやトリオールなどの多価アルコール；アルコールをエーテル化および／またはエステル化した化合物（エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルアセテート）などが挙げられる。

【0028】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体ペーストを焼成した後に残存する蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高い。PDPおよび希ガスランプの製造においては、蛍光体にバインダーを加えて溶媒と混合し（すなわち蛍光体ペーストにして）、発光部に塗布して500℃程度で熱処理してバインダーを除去することにより蛍光体を設置する工程が一般的であるが、本発明の蛍光体は、この熱処理後の輝度も高い。従って、本発明の蛍光体をPDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に用いた場合、高輝度で寿命の

長いPDPおよび希ガスランプが実現できるので、真空紫外線励起発光素子用として好適である。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、発光輝度の測定は蛍光体を真空槽内に設置し、 6.7 Pa ($5 \times 10^{-2}\text{ torr}$) 以下の真空に保持し、エキシマ 146 nm ランプ（ウシオ電機株式会社製H0012型）を用いて真空紫外線を照射することで行った。また、蛍光体を空気中において 500°C で30分保持して加熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で組成が5体積%Xe-95体積%Neの雰囲気中に加熱処理を行なった蛍光体を設置し、50Wのプラズマに15分間曝露させてプラズマ曝露処理を行った後に前記と同様にして輝度の測定を行った。色座標値(x y)の値の測定は、色彩輝度計（株式会社トプコン製BM-7型）を用いて行なった。

【0030】

比較例1

$\text{Zn}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造するにあたり、酸化亜鉛（協和化学工業株式会社製：純度99.9%）と二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度99.99%）と炭酸マンガン（和光純薬工業株式会社製：純度99.9%）をモル比で $\text{Zn}:\text{Mn}:\text{Si}=1.9:0.1:1.0$ となるように秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒に用いた湿式ボールミルにより4時間混合した。スラリー中の溶媒はエバポレーターで除去し、乾燥して得られた混合粉末をアルミナルツボを用いて、空気雰囲気中において 1200°C で2時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷して蛍光物質を得た。得られた蛍光物質に対して 146 nm の真空紫外線を照射したところ緑色発光が観測され、このとき得られた輝度を100とした。次にこの蛍光物質について前記加熱処理、続いてプラズマ曝露処理を行い輝度の測定を行ったところ、得られた輝度は56であった。また、このときの色座標値(x y)は(0.256 0.706)であった。

【0031】

比較例2

$\text{Y}_{0.385}\text{Gd}_{0.315}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ を製造するにあたり、酸化イットリウム（信越化学工業株式会社製：純度99.99%）と酸化ガドリニウム（信越化学工業株式会社製：純度99.99%）と酸化テルビウム（信越化学工業株式会社製：純度99.99%）と水酸化アルミニウム（住友化学工業株式会社製：純度99%以上）とホウ酸（和光純薬工業株式会社製：純度99%以上）をモル比で $\text{Y}:\text{Gd}:\text{Tb}:\text{Al}:\text{B}=0.385:0.315:0.3:3.0:4.0$ となるように秤量し、乾式ボールミルにより4時間混合した。混合後に得られた混合粉末はアルミナルツボを用いて、空気雰囲気中において 1150°C で20時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷し蛍光物質を得た。得られた蛍光物質に対して 146 nm の真空紫外線を照射したところ緑色発光が観測され、このとき得られた輝度は108であった。次に比較例1と同様の処理を行い輝度の測定を行ったところ、得られた輝度は107であり、このときの色座標値(x y)は(0.334 0.586)であった。

【0032】

実施例1～7

比較例2と同様にして第一の成分の蛍光物質を、比較例1と同様にして第二の成分の蛍光物質を製造した。次いで、(第一の成分)/(第二の成分)の重量比が5/95、20/80、40/60、50/50、60/40、80/20、95/5重量%となるように各々秤量し、エタノールを用いた湿式混合を行った後、乾燥して目的とする蛍光体を得た。各処理前後の相対輝度および色座標値は比較例1と同様の操作により測定した。

【0033】

【表 1】

区分	重量比 (重量%)		プラズマ曝露前 相対輝度	プラズマ曝露後 相対輝度	色座標値 (x y)
	第一の成分	第二の成分			
比較例 1	0	100	100	56	(0.256 0.706)
実施例 1	5	95	101	60	(0.258 0.700)
実施例 2	20	80	101	71	(0.271 0.682)
実施例 3	40	60	103	80	(0.286 0.647)
実施例 4	50	50	105	88	(0.298 0.634)
実施例 5	60	40	106	91	(0.311 0.621)
実施例 6	80	20	105	98	(0.321 0.608)
実施例 7	95	5	106	105	(0.328 0.600)
比較例 2	100	0	108	107	(0.335 0.583)

【0034】

表 1 は、比較例 1、2 および実施例 1～7 によって製造された蛍光体の相対輝度とプラズマ曝露後の色座標値を示すものである。

【0035】

前記表 1 の結果によると、比較例 1 に比べ実施例 1～7 の蛍光体はプラズマ曝露後の発光輝度が高く、色純度も良好であることが確認できた。一方、比較例 2 ではプラズマ曝露後の発光輝度は高いものの、色純度は y が 0.6 未満であり不十分であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

プラズマ曝露後の輝度が高く、かつ緑色の色純度の良い真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。

【解決手段】

第一の成分として、式 $M^1_2O_3 \cdot mAl_2O_3 \cdot nB_2O_3$ (式中の M^1 は La、Y および Gd からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 m は 2.5 以上 4.5 以下の範囲であり、 n は 3.5 以上 5.5 以下の範囲である。) で表される化合物に付活剤として Tb が含有されてなる蛍光物質と、第二の成分としてケイ酸塩に付活剤として Mn が含有されてなる蛍光物質とを含むことを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【選択図】 なし



特願 2003-429399

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| 氏 名 | 住友化学工業株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2004年10月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都中央区新川二丁目27番1号 |
| 氏 名 | 住友化学株式会社 |